

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

*W  
checked  
by app* Engl. transl. attached

DERWENT-ACC-NO: 1996-339220

DERWENT-WEEK: 199634

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prod'n. of highly water absorbing resin or  
sanitary napkins, etc. - comprises mixing resin with  
sucrose fatty ester and/or sorbitan fatty ester, crosslinking  
agent and water insol inorganic powder in presence of  
organic solvent

PRIORITY-DATA: 1994JP-0331064 (December 7, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 08157531 A	June 18, 1996	N/A
C08F 016/06		007

INT-CL (IPC): C08F016/06, C08F020/06 , C08J003/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08157531A

BASIC-ABSTRACT:

Highly water absorbing resin having a water content of 3 - 50 wt.%, and  
contg.  
a carboxylate gp. is mixed with a sucrose fatty ester and/or sorbitan  
fatty  
ester, a crosslinking agent having at least functional gps. which can  
react  
with the carboxylate gps. and a water insol. inorganic powder in the  
presence  
of an organic solvent. Then the organic solvent is removed and the  
mixt. is  
heated to effect crosslinking.

The highly water absorbing resin having a carboxylate gp. is pref.  
polyacrylic  
acid salt cross-linked body or modified crosslinked polyvinyl alcohol.  
The  
water content of the highly water absorbing resin having the  
carboxylate gp. is  
18 - 35 wt.%. The amt. of sucrose fatty ester and/or sorbitan fatty  
ester  
added is pref. 0.001 - 10 pts. wt. to 100 pts. wt. highly water  
absorbing

resin (which contains no water). The crosslinking agent having is pref. diethylene glycol diglycidyl ether or difunctional alicyclic epoxy cpd. (the amt. used is pref. 0.001 - 1 pt. wt. to 100 pts. wt. of the resin). The water insol. inorganic powder is pref. silicon dioxide having a size of pref. upto 200 microns (the amt. used is pref. 0.005 - 2 pts. wt. to 100 pts. wt. resin). The amt. of organic solvent added is pref. 20 - 2000 pts. wt. to 100 pts. wt. of the resin.

USE/ADVANTAGE - The highly water absorbing resin is useful for sanitary napkins, water retaining agent for soil, seed coating agent, thickening agent, drying agent and moisture controlling agent etc.. The prod. has high water absorbing power under load and does not form an undissolved lump.

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08157531 A**

(43) Date of publication of application: 18 . 06 . 96

(51) Int. Cl  
**C08F 16/06**  
**C08F 20/06**  
**C08J 3/24**

(21) Application number: **06331064**

(22) Date of filing: **07 . 12 . 94**

(71) Applicant: **NIPPON SYNTHETIC CHEM IND  
CO LTD:THE**

(72) Inventor: **AOYAMA HIROSHI  
CHIYOUSAKON YOSHINORI**

**(54) PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORBING  
RESIN**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To produce a highly water-absorbing resin being excellent in water- absorbing power under a load and not forming agglomerates of insufficiently wet particles.

**CONSTITUTION:** A highly water-absorbing resin having

carboxylate groups and a water content of 3-50wt.%, a sucrose/fatty acid ester and/or a sorbitan/fatty acid ester, a cross-linking agent having at least two functional groups reactive with the carboxylate groups, and a water-insoluble inorganic powder are mixed together in the presence of an organic solvent, which is then distilled off from the mixture, and the residue is subjected to cross-linking by heating.

**COPYRIGHT:** (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-157531

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 16/06	M K V			
20/06	M L P			
C 0 8 J 3/24				

審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-331064
(22) 出願日	平成6年(1994)12月7日

(71) 出願人	000004101 日本合成化学工業株式会社 大阪府大阪市北区野崎町9番6号
(72) 発明者	青山 弘志 大垣市神田町2丁目30番地6号
(72) 発明者	丁左近 吉典 大垣市木戸町957-28

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂の製造法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は荷重下での吸水力に優れ、「ママコ」の生成しない高吸水性樹脂の製造法を提供することを目的とする。

【構成】 含水率が3～50重量%でかつカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂と、ショ糖脂肪酸エステルおよび／またはソルビタン脂肪酸エステル、カルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤、及び水不溶性無機粉末を有機溶剤の存在下で混合した後、有機溶剤を留去して、次いで加熱して架橋処理を行うことを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 含水率が3～50重量%でかつカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂と、ショ糖脂肪酸エステルおよび／またはソルビタン脂肪酸エステル、カルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤、及び水不溶性無機質粉末を有機溶剤の存在下で混合した後、有機溶剤を留去して、次いで加熱して架橋処理を行うことを特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【請求項2】 カルボキシレート基を有する高吸水性樹脂がポリアクリル酸塩架橋体あるいは架橋ポリビニルアルコール変性物であることを特徴とする請求項1記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項3】 カルボキシレート基を有する高吸水性樹脂の含水率が18～35重量%であることを特徴とする請求項1又は2記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項4】 ショ糖脂肪酸エステルおよび／またはソルビタン脂肪酸エステルの添加量が、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して0.001～10重量部であることを特徴とする請求項1記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項5】 カルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤が、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルあるいは二官能脂環式エポキシ化合物であることを特徴とする請求項1記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項6】 カルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤の添加量が、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して、0.001～1重量部であることを特徴とする請求項1又は5記載の高吸水性樹脂の製造法。

【請求項7】 水不溶性無機質粉末が二酸化ケイ素であることを特徴とする請求項1記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項8】 水不溶性無機質粉末の添加量が、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して0.005～2重量部であることを特徴とする請求項1又は7記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項9】 水不溶性無機質粉末の粒径が、200μm以下であることを特徴とする請求項1、7又は8記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項10】 有機溶剤の添加量が、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して、20～2000重量部であることを特徴とする請求項1記載の高吸水性樹脂の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高吸水性樹脂の製造法に関し、更に詳しくは荷重下での吸水力に優れ、「ママコ」の生成しない高吸水性樹脂の製造法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】高吸水性樹脂は、生理用品において、体液を吸収し漏洩を防止する体液吸収剤として有用であり、そのほか、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、乾燥剤、調湿剤などの用途に使用されている。しかし、これらの高吸水性樹脂は、吸水時に粒子間が膠着し、均一な吸水が阻害されるという、いわゆる「ママコ」が生じて吸水性樹脂全体に水が拡散せずに吸水速度が低下するものや衛生材料用途で重視される荷重下での吸水力が低いという欠点を有しているものがある。

【0003】これらの欠点の改良技術として、高吸水性樹脂に多価アルコールやそのオキシアルキレンエーテルを添加する方法（特開昭58-183754号公報）、高吸水性樹脂に、無機質粉末の存在下で架橋剤及び水を吸収せしめて架橋させる方法（特開昭60-163956号公報）、高吸水性樹脂にショ糖脂肪酸エステルを添加し、水の存在下に架橋剤を用いて、架橋させる方法（特開平3-28203号公報）、高吸水性樹脂に水及び無機質粉末の存在下、親水性不活性溶剤中で架橋剤を用いて架橋させる方法（特開昭60-147475号公報）、予め界面活性剤の存在下で疎水性有機溶剤に分散させた架橋剤を疎水性有機溶剤に高吸水性樹脂を分散させた懸濁液に添加する方法（特開平1-207327号公報）、高吸水性樹脂に、水及び界面活性剤の存在下、不活性溶媒中で粉末状無機質を加えた後、水及び不活性溶媒を留去する方法（特公平6-43500号公報）が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開昭58-183754号公報開示技術では「ママコ」の生成防止にはつながるものの、荷重下での吸水力の低下は避けることができず、又特開昭60-63956号公報、特開平3-28203号公報及び特開昭60-147475号公報開示技術においては、多量の水の存在下で架橋を行っているため、高吸水性樹脂が該水の一部を吸水して、架橋剤の添加効果が十分得られず、その結果「ママコ」の生成や荷重下での吸水力の低下という欠点を有し、更に特開平1-207327号公報、特公平6-43500号公報開示技術では、荷重下での吸水性の十分な向上効果は得難いという欠点を有しており、水性液体に接した時の「ママコ」の生成が抑制され、かつ荷重下での吸水力に優れた高吸水性樹脂の製造法が望まれているのである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、含水率が3～50重量%でかつカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂と、ショ糖脂肪酸エステルおよび／またはソルビタン脂肪酸エステル、カルボキシレート基と反応しうる官能基

を2個以上有する架橋剤、及び水不溶性無機質粉末を有機溶剤の存在下で混合した後、有機溶剤を留去して、次いで加熱して架橋処理を行うことにより「ママコ」を生成せず、かつ荷重下においても良好な吸水性を有する事を見だし、本発明を完成するに至った。以下に本発明を詳細に記述する。

【0006】本発明の対象となる高吸水性樹脂としては、分子内においてカルボキシレート基を有するものであれば特定されないが、具体的にはカルボキシレート基を有すると共に、水中において多量の水を吸収して膨潤しヒドロゲルを形成する樹脂である。ここでカルボキシレート基とはカルボキシル基あるいは／またはカルボン酸塩基のことを言う。このような樹脂としては種々のものが知られており、例えば、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプン-アクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、架橋ポリビニルアルコール変性物、自己架橋型ポリアクリル酸中和物、ポリアクリル酸塩架橋体、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体の中和物等を挙げることができ、これらに限定されるものではないが、中でもポリアクリル酸塩架橋体、架橋ポリビニルアルコール変性物からなる高吸水性樹脂が重要である。

【0007】該ポリアクリル酸塩架橋体からなる高吸水性樹脂は通常、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩の混合物からなるモノマーを重合することにより得られる。水溶性塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩との混合割合はモル比で10/90~50/50の範囲から選択することが望ましい。この範囲から外れると、得られる高吸水性樹脂の吸収特性が低下するようになる。(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩の混合物は、通常(メタ)アクリル酸を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどのアルカリで部分的に中和することより得られる。これらのモノマーと共に、他のビニルモノマー、例えば(メタ)アクリル酸エステル、不飽和スルホン酸またはその塩、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルエステル、ビニルエーテルなどを少量併用することも出来る。

【0008】重合を実施するに当たっては、公知の任意の方法が採用でき、水溶液重合(静置重合)、乳化重合(逆相乳化重合)、懸濁重合(逆相懸濁重合)等がいずれも可能であるが、好ましくは、逆相懸濁重合、あるいは静置重合である。以下かかる重合方法について、更に具体的に説明する。逆相懸濁重合を行うに際しては、水に溶解しない有機溶剤中に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸水溶性塩、望ましくは多官能性ビニルモノマー等の架橋剤を含む水溶液を分散させてラジカル重

合開始剤の存在下で重合を行う。その際、公知の分散安定剤や界面活性剤を共存させて重合の安定性をはかることも可能である。有機溶剤としては、シクロヘキサン、シクロペンタン等の脂環式炭化水素、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が例示される。溶媒の融点、沸点、価格、工業的入手の容易さから判断すると*n*-ヘキサンやシクロヘキサンが最も実用的である。重合温度は50~90℃、重合時間は0.5~5時間が適当である。重合終了後は常法に従って、生成粒子を濾別し、洗浄、乾燥することにより高吸水性樹脂が得られる。

【0009】次に静置重合を実施するには、水、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸水溶性塩及びラジカル重合開始剤を均一に混合し、以後攪拌や混練を全く伴わない状態で重合を行い、得られる固形物を粉碎、乾燥するのである。工業的には上記の均一混合液をバケットコンベヤの中に入れたり、両端に堰を設けたベルト上に供給したり、チューブ内に供給したり、あるいは任意の形状を有する容器中に仕込んで40~100℃程度の温度で0.03~5時間混練した後、混合を受けない状態を保ちつつ重合を進行させる。所定の重合率に達した樹脂固形物をペレット程度の大きさあるいはそれ以下の粒径にまで裁断、粉碎し乾燥する。この一連の操作は連続的に行うのが望ましい。

【0010】前述したとき重合法を実施するにあたって、使用される重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル；*t*-ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のアルキルパーオキシド；ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のアミルパーオキシド；*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシビバレート等のパーオキシエステル；メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノールパーオキシド等のケトンパーオキシド、過酸化水素水、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、セリウム塩等が挙げられる。かかる開始剤の添加量は(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩の総量に対して200~5000ppm程度が用いられる。

【0011】又、逆相懸濁重合時には、好ましくは界面活性剤を添加して系を安定に保つことが実用的であり、かかる活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアシルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ショ糖脂肪酸エステル、高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩あるいはポリオキシエチレンサルフェート等のノニオン系界面活性

剤、又はアニオン系界面活性剤が単独あるいは併用して用いられる。更に吸水性能を高度に発揮させる為に、通常は重合時に水溶性の架橋剤（カルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤とは異なる）が併用される。

【0012】該水溶性の架橋剤は（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸水溶性塩の総量に対して10～2000ppm、好ましくは、50～1000ppm用いられ、かかる水溶性の架橋剤の例示としては、N，N'-メチンビス（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリン（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、グリシジル（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリ（ジ）グリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0013】又、架橋ポリビニルアルコール変性物からなる高吸水性樹脂はマレイン酸モノエステルの含量が0.2～15モル%でかつケン化度が70～100モル%の酢酸ビニル-マレイン酸モノエステル共重合体ケン化物に含水状態で0.1～50Mradsの電子線又は放射線を照射するか、または100℃以上で熱処理することにより得られる。

【0014】本発明においては、上記の如きカルボキシレート基を有する高吸水性樹脂の含水率が、3～50重量%であることが必須の条件である。含水率が3重量%未満では、架橋が効率に行われず、また50重量%を越えると、高吸水性樹脂が凝集を起こし、塊となって、均一な架橋を行うことが困難となる。好ましくは18～35重量%である。該含水率の高吸水性樹脂を得る方法としては、高吸水性樹脂に水を添加する方法あるいは高吸水性樹脂の製造時に含水させる方法等が挙げられ、高吸水性樹脂に水を添加する方法としては、高吸水性樹脂に出来るだけ均一に添加される方法であれば特に制限されず、具体的には、噴霧やスチーミングで添加しても良いし、高吸水性樹脂を含む有機溶媒中に、水を分散させた有機溶媒を添加してもよい。又、高吸水性樹脂の製造時に含水させて、水を均一に含む高吸水性樹脂を得る方法として、好ましくは逆相懸濁重合で得られた水を含む高吸水性樹脂粉末を共沸脱水で水を留去することにより、上記水分範囲に調整する方法がある。

【0015】本発明で高吸水性樹脂に添加して用いられるショ糖エステルとしては、ショ糖とステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸などの脂肪酸との

モノ、ジまたはトリエステルが挙げられ、具体的には、ショ糖ステアリン酸エステル、ショ糖パルミチン酸エステル、ショ糖ラウリン酸エステル等が用いられる。中でもHLB値が10以下の常温で固体のショ糖ステアリン酸エステルが好ましい。本発明で用いられるソルビタン脂肪酸エステルとしては、常温で固体のものが好ましく、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンセスキステアレート、ソルビタントリステアレートなどが挙げられる。中でもHLB値が6以下の常温で固体のソルビタンモノステアレートが好ましい。

【0016】上記のショ糖脂肪酸エステル、又はソルビタン脂肪酸エステルの添加量としては特に限定されないが、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して0.001～10重量部であることが好ましく、より好ましくは、0.01～1重量部である。該エステルの使用量が0.001重量部未満では、添加効果に乏しく、高吸水性樹脂粉末が凝集を起こし、期待する効果が得られない。10重量部を越えると添加量に見合った効果が得られないばかりか、吸水量・吸水速度が著しく、低下するので好ましくない。上記エステルはそれぞれ単独での使用は勿論、併用も可能であり、その場合の使用量も上記と同様である。

【0017】本発明で使用されるカルボキシレートと反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤としては、本発明により改質される高吸水性樹脂中に存在するカルボキシレート基、好ましくはこれ以外に水酸基、スルホン基、アミノ基などと反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤であり、このようなものであれば特に限定されることなく使用することができる。前記架橋剤としては、例えばジグリシジルエーテル系化合物、ハロエポキシ系化合物、アルデヒド系化合物、イソシアネート系化合物などが挙げられる。これらのうちでは、例えば（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテルなどのジグリシジルエーテル系化合物が適しており、これらの中でも、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルが高吸水性樹脂中のカルボキシレート基との反応性から最も適する。

【0018】前記ハロエポキシ系化合物の具体例としてはエピクロロヒドリン、エピプロモヒドリン、 $\alpha$ -メチルエポクロロヒドリンなど、アルデヒド系化合物としては、グルタルアルデヒド、グリオキサールなど、イソシアネート系化合物としては2，4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。架橋剤の使用量としては、水を含まない高吸水性樹脂に対して0.001～1重量部であることが好ましく、より好ましくは0.005～0.1重量部である。架橋剤の使用量が0.001重量部未満では、添加効果が小さく、また1重量部を越える添加では、過度の



架橋がなされ、吸水量が著しく低下してしまうので好ましくない。

【0019】本発明で用いられる水不溶性無機質粉末としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、タルク、ベントナイト、ゼオライト、その他金属酸化物が挙げられるが、好ましくは二酸化ケイ素が用いられる。又これらの水不溶性無機質粉末は、高吸水性樹脂表面に吸着されるような微粒子であるほうが良く、好ましい粒子径は、 $200\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは、 $100\mu\text{m}$ 以下である。水不溶性無機質粉末の使用量は水を含まない高吸水性樹脂に対して0.005～2重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.05～1重量部である。

【0020】本発明で使用される有機溶剤は、架橋処理時の架橋反応に対し不活性で、界面活性剤存在下で、カルボキシレート基と反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤を溶解または分散しうるものであれば特に制限されない。具体的にはシクロヘキサン、*n*-ヘキサンなどの飽和炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどの低級アルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどのエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエーテル類などが挙げられる。有機溶剤の添加量としては、高吸水性樹脂に十分混合できる量であれば良く、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して20～2000重量部であることが好ましく、より好ましくは40～600重量部である。

【0021】次にかかる高吸水性樹脂を架橋処理する方法について具体的に説明する。本発明は含水高吸水性樹脂と、ショ糖脂肪酸エステルおよび又はソルビタン脂肪酸エステル、水不溶性無機質粉末、カルボキシレート基と反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤及び有機溶剤と混合した後に、該有機溶剤を留去して架橋処理を行うことを特徴とするもので、ショ糖脂肪酸エステルおよび又はソルビタン脂肪酸エステル、水不溶性無機質粉末、カルボキシレート基と反応し得る官能基を2個以上有する架橋剤及び有機溶剤の添加順序については特に制限されず、どの順序で添加しても、又一括で添加してもよいが、その混合性の点から以下の順序で添加するのが好ましい。

【0022】まず含水率が3～50重量%に調整された高吸水性樹脂及び上記のエステルを有機溶媒中に均一に分散させるか、又は重合反応により得られた高吸水性樹脂を一部脱溶剤、脱水して上記含水率に調整して、有機溶剤中に分散させた状態で上記のエステルを均一に分散させる。これらの操作のときは必要に応じて30～130℃程度に加熱することも可能である。次に上記の架橋剤又は該架橋剤含有の有機溶剤液を添加し、均一に混合攪拌した後、有機溶剤を留去する。この時、架橋反応を

抑制するため減圧、低温下で行う事が望ましく、その圧力は150～250torr、温度は20～50℃の範囲から好適に選択される。又架橋剤を予め有機溶剤に溶解又は分散させた有機溶剤液を添加する場合、該溶剤中の架橋剤の含有量は水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して20～100重量部が好ましい。なお該有機溶剤液中の有機溶剤も前述の有機溶剤の使用量に含まれることは言うまでもない。

【0023】次に水不溶性無機質粉末を添加するのであるが、該添加は直接行っても良いが、該粉末の分散性を考慮すれば、上記架橋剤と同様、予め有機溶剤中で均一に分散させた後、添加するのが好ましい。なお該有機溶剤液中の有機溶剤も前述の有機溶剤の添加量に含まれることは言うまでもない。該有機溶剤の留去においては、有機溶剤の含有量を、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して5重量部以下にすることが望ましい。留去後は架橋剤の種類により一該に言えないが50～150℃、好ましくは70～100℃で30分～5時間程度熱処理を行うのである。その後必要に応じて105～150℃、0.5～5時間程度の乾燥処理を行い、本発明の高吸水性樹脂が得られるのである。

【0024】かかる方法により得られた高吸水性樹脂は吸収時に「ママコ」を生成せず、しかも荷重下での吸水性能も優れたもので、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生用材、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、乾燥剤、調湿剤等に広く利用することが出来る。

#### 【0025】

【作用】本発明では、特定量の水分を含む高吸水性樹脂、水不溶性無機質粉末、特定の界面活性剤及び架橋剤を有機溶剤中で混合後、該有機溶剤を留去して、加熱処理をしているので、荷重下での吸水力に優れ、「ママコ」の生成しない高吸水性樹脂を製造することが出来る。

#### 【0026】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。また高吸水性樹脂の評価は以下の要領で行った。

(荷重下での吸水力)枝管にコックを付けた50ml容量の枝付ビュレットと内径5.5mmφのガラスフィルター付ロートを内径6mmφのチューブで接続し、ガラスフィルター上面とビュレットの枝管中心位置が同一の高さになる様に並べて、放置した。ビュレット中を人工尿で満たし、ビュレット上部をゴム栓で密栓した。ガラスフィルター付ロートのガラスフィルター上に不織布を介して、高吸水性樹脂0.25gを入れ、その上に底面の直径が5.4mmφの円筒状重量453gのおもりを置き、ガラスフィルター上の高吸水性樹脂に20g/cm<sup>2</sup>の荷重が加わる様にした。一方該ガラスフィルター付ロート

の先端にチューブ（6mmφ）を付け、該チューブの他端に50ml容量の枝付きビュレットをガラスフィルター上面とビュレットの枝管中心位置が同一高さになる様に垂直に置き、人工尿を入れた。この状態で60分放置し、高吸水性樹脂の吸水量（ml/g）を測定した。

【0027】（「ママコ」の有無）上記の荷重下での吸水力測定直後に、ガラスフィルター上の高吸水性樹脂の「ママコ」（高吸水性樹脂粒子の膠着）の発生の有無を目視観察した。尚上記評価に用いた人口尿は尿素20g、塩化ナトリウム8.2g、無水硫酸マグネシウム0.57g、無水塩化カルシウム0.64gをイオン交換水1000gに溶解して調製したものをを用いた。

#### 【0028】実施例1

攪拌器、還流冷却器および窒素ガス導入管を付けた500mlセパラブルフラスコにアクリル酸40gを仕込んだ後、水53gに純度95%の水酸化ナトリウム17.9gを溶解した溶液を攪拌、冷却下に滴下して中和した。窒素バブリングを30分行い、系内の酸素を置換した。ついで、あらかじめ窒素バブリングを行った1%過硫酸アンモニウム水溶液0.4gと0.5%N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液0.2gを添加し、十分混合を行った後、攪拌を停止した。フラスコの60℃の温浴に浸し、無攪拌下で重合を開始させたところ、10分後に最高80℃に達した後、内温は60℃に戻った。更にこの温度に1時間保持してから、室温まで冷却し重合を停止した。フラスコから内容物を取り出して小片に裁断し、100℃で2時間乾燥した後、粉碎機で粉碎しふるい分けて粒子径350~74μmの高吸水性樹脂粒子（A）を得た。この粒子（A）24gを双腕型ニーダ反応器に仕込み、攪拌下に水16gを手動型霧吹き機をもちいて噴霧して、含水率40重量%の高吸水性樹脂とした。更に、n-ヘキサン20gを加えた後、ソルビタンモノステアレート0.008g、微粉末SiO<sub>2</sub>（日本シリカ工業（株）製、商品名「ニップシールLp」（平均粒径9μm））0.4gとジエチレングリコールジグリシジルエーテル0.004gを加え、30分混合した。その後、攪拌しながら、減圧下に40℃に加熱してn-ヘキサンを留去した。その後、常圧に戻し70℃に加熱して、1時間架橋反応を行った。その後、開放状態で120℃で2時間加熱して乾燥し、本発明の高吸水性樹脂を得た。

#### 【0029】比較例1

実施例1において、噴霧添加する水量を0.74gとして、高吸水性樹脂の含水率を2重量%とした以外は、実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

#### 比較例2

実施例1において、噴霧添加する水量を36gとして、高吸水性樹脂の含水率を60重量%とした以外は、実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

#### 【0030】実施例2

実施例1において、架橋剤を二官能脂環式エポキシ化合物（ダイセル化学工業（株）製、商品名「セロキサイド2021」）に換えた以外は、実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

#### 【0031】比較例3

実施例1において、n-ヘキサンを用いずに、架橋剤としてジエチレングリコールジグリシジルエーテル0.004gを水8g溶解して、噴霧しながら添加した以外は、実施例1と同様にして、高吸水性樹脂を得た。

#### 【0032】比較例4

攪拌器、還流冷却器および窒素ガス導入管を付けたセパラブルフラスコ（フラスコA）にシクロヘキサン800ml、保護コロイド剤として、ショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬（株）製、商品名「DKエステルF-70」）0.78gとソルビタンモノステアレート0.78gを仕込み、窒素バブリングを行って、系内の溶存酸素を置換した。別のセパラブルフラスコ（フラスコB）に80%アクリル酸水溶液260gを仕込んだ後、28%の水酸化ナトリウム水溶液310gを、冷却下に徐々に滴下して中和した。ついで、5%N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液8gと10%過硫酸アンモニウム水溶液4gを加え、攪拌しながら窒素バブリングを行い、溶存酸素を置換した。フラスコAを73℃に昇温した後、フラスコBの溶液を1.5時間かけて滴下した。重合時の攪拌器の回転数は、350rpmに設定した。その後、ジャケットを95℃に保ち、シクロヘキサンと水を共沸させ、水230mlを留去した。ここで、高吸水性樹脂100重量部に対して37.2重量部の水を含み（含水率27重量%）、ショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬（株）製、商品名「DKエステルF-70」）とソルビタンモノステアレートの混合物0.006重量部とシクロヘキサン243重量部の混じった高吸水性樹脂256.5gを含む高吸水性樹脂のシクロヘキサン分散液（分散液B）を得た。この分散液Bと微粉末SiO<sub>2</sub>（日本シリカ工業（株）製、商品名「ニップシールLp」（平均粒径9μm））2.56gを120℃で3時間加熱して、水およびシクロヘキサンを留去して、乾燥した高吸水性樹脂を得た。

#### 【0033】実施例3

比較例4で得た分散液Bに対し、架橋剤として、二官能脂環式エポキシ化合物（ダイセル化学工業（株）製、商品名「セロキサイド2021」）0.0385gを添加し、十分攪拌した。その後減圧下、40℃に加熱してシクロヘキサンを留去した。常圧に戻した後、70℃で1時間加熱して架橋反応を行った後、更に120℃に昇温して、3時間保持して乾燥し、本発明の高吸水性樹脂を得た。

#### 【0034】実施例4

実施例3で分散液Bを得る前の、高吸水性樹脂の含水率を20%に調整した以外は実施例3と同様にして本発明

の高吸水性樹脂を得た。上記実施例及び比較例で得られた SAP についての、荷重下での吸水力及び「ママコ」の有無の評価結果を表 1 に示す。

\* 【0035】

【表 1】

\*

	含水率* 重量%	架橋剤**	荷重下での吸水力 (ml/g)	ママコの有無
実施例 1	40	a	28	なし
実施例 2	40	b	30	なし
実施例 3	27	b	32	なし
実施例 4	20	a	34	なし
比較例 1	2	a	5	あり
比較例 2	60	a	10	あり
比較例 3	40	a	14	あり
比較例 4	27	a	12	あり

\* 界面活性剤、架橋剤、水不溶性無機質粉末を加える前の高吸水性樹脂の含水率

\*\* 架橋剤の略称は以下の通り

a : ジエチレングリコールジグリシジルエーテル

b : 二官能脂環式エポキシ化合物 (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名「セロキサイド 2021」)

【0036】

※ 熱処理をしているので、荷重下での吸水力に優れ、「マ

【発明の効果】本発明では、特定量の水分を含む高吸水性樹脂、水不溶性無機質粉末、特定の界面活性剤及び架橋剤を有機溶剤中で混合後、該有機溶剤を留去して、加※

マコ」の生成しない高吸水性樹脂を製造することが出来る。

【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 12 月 25 日

★ 【補正方法】変更

【手続補正 1】

【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

【0035】

【補正対象項目名】0035

★

【表 1】

	含水率* 重量%	架橋剤**	荷重下での吸水力 (ml/g)	ママコの有無
実施例 1	40	a	<u>30</u>	なし
実施例 2	40	b	<u>32</u>	なし
実施例 3	27	b	<u>34</u>	なし
実施例 4	20	a	<u>36</u>	なし
比較例 1	2	a	<u>9</u>	あり
比較例 2	60	a	<u>14</u>	あり
比較例 3	40	a	<u>18</u>	あり
比較例 4	27	なし	<u>13</u>	あり

\* 界面活性剤、架橋剤、水不溶性無機質粉末を加える前の高吸水性樹脂の含水率

\*\* 架橋剤の略称は以下の通り

a : ジエチレングリコールジグリシジルエーテル

b : 二官能脂環式エポキシ化合物 (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名「セロキサイド 2021」)

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] About the manufacturing method of a water-absorbing resin, in more detail, this invention is excellent in the water absorbing power under a load, and relates to the manufacturing method of the water-absorbing resin which "insoluble" does not generate.

[0002]

[Description of the Prior Art] In sanitary items, the water-absorbing resin is useful as a body fluid absorbent which absorbs body fluid and prevents disclosure, in addition is used for uses, such as the water retention agent of soil, a seed coating agent, a water cutoff agent, a thickener, a dew condensation inhibitor, a drying agent, and a gas conditioning agent. However, between particles adheres at the time of water absorption, and these water-absorbing resins have some in which the water absorbing power under the load thought as important for that to which water absorption speed falls, without the so-called "insoluble's" arising and spreading water to the whole absorptivity resin and the hygienic-goods use that uniform water absorption is checked has the fault of a low.

[0003] How to add polyhydric alcohol and its oxy-alkylene ether to a water-absorbing resin as improvement technology of these faults (JP,58-183754,A), How to make a water-absorbing resin absorb a cross linking agent and water, and make it construct a bridge over it under existence of minerals powder (JP,60-163956,A), Add sucrose fatty acid ester to a water-absorbing resin, and a cross linking agent is used for the bottom of existence of water. To the method (JP,3-28203,A) and water-absorbing resin which are made to construct a bridge, under existence of water and minerals powder, How to make it construct a bridge using a cross linking agent in a hydrophilic inactive solvent (JP,60-147475,A), How to add the cross linking agent which the hydrophobic organic solvent was made to distribute under existence of a surfactant beforehand to the suspension which made the hydrophobic organic solvent distribute a water-absorbing resin (JP,1-207327,A), After adding powdered minerals to a water-absorbing resin under existence of water and a surfactant and in an inert solvent, the method (JP,6-43500,B) of distilling off water and an inert solvent is learned.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, although it leads to generation prevention of "insoluble" with JP,58-183754,A indication technology Cannot avoid the fall of the water absorbing power under a load, and it is set on JP,60-63956,A, JP,3-28203,A, and JP,60-147475,A indication technology. Since the bridge is constructed under existence of a lot of water, a water-absorbing resin absorbs water in some this water. The addition effect of a cross linking agent is not acquired enough, but, as a result, it has a fault of generation of "insoluble", or the fall of the water absorbing power under a load. furthermore, with JP,1-207327,A and JP,6-43500,B indication technology A manufacturing method of the water-absorbing resin which has the fault that sufficient improvement effect of the absorptivity under a load is difficult to get, and generation of the "insoluble" when touching an aquosity liquid was suppressed, and was excellent in the water absorbing power under a load is desired.

[0005]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that this invention persons should attain the above-mentioned purpose, a water content at 3 - 50 % of the weight And the water-absorbing resin which has a carboxylate machine, The organic solvent is distilled off after mixing sucrose fatty acid ester and/or a sorbitan fatty acid ester, the cross linking agent that has a carboxylate machine and two or more functional groups which can react, and water-insoluble nature minerals powder under existence of the organic solvent. Subsequently, by heating and performing bridge formation processing, it finds out not generating "insoluble" and having good absorptivity under a load, and came to complete this invention. this invention is described in detail below.

[0006] Although it is not specified as a water-absorbing resin set as the object of this invention if it has a carboxylate machine in a molecule, while specifically having a carboxylate machine, it is the resin

which absorbs and swells a lot of water in underwater, and forms a hydrogel. A carboxylate machine means a carboxyl group,/, or a carboxylate machine here. Various things are known as such a resin. For example, the hydrolyzate of a starch-acrylonitrile graft copolymer, The neutralization object of a starch-acrylic-acid graft polymer, the saponification object of an acrylic-ester-vinyl acetate copolymer, The hydrolyzate of an acrylonitrile copolymer or an acrylamide copolymer, A bridge formation polyvinyl alcohol denaturation object, a self-bridge formation type polyacrylic-acid neutralization object, Although the neutralization object of a polyacrylate bridge formation object and a bridge formation isobutylene-maleic-anhydride copolymer etc. can be mentioned and it is not limited to these, the water-absorbing resin which consists of a polyacrylate bridge formation object and a bridge formation polyvinyl alcohol denaturation object especially is important.

[0007] The water-absorbing resin which consists of this polyacrylate bridge formation object is obtained by usually carrying out the polymerization of the monomer which consists of mixture of an acrylic-acid (meta) and (meta) acrylic-acid water-soluble salt. As a water-soluble salt, sodium salt, potassium salt, an ammonium salt, etc. are mentioned. (Meta) As for the mixed rate with an acrylic-acid and (meta) acrylic-acid water-soluble salt, it is desirable to choose from the range of 10 / 90 - 50/50 by the mole ratio. If it separates from this range, the absorption property of the water-absorbing resin obtained will come to fall. (Meta) The mixture of an acrylic-acid and (meta) acrylic-acid water-soluble salt is obtained from usually (meta) neutralizing an acrylic acid partially with alkali, such as a sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and ammonia. With these monomers, the little combined use of other vinyl monomers, for example, (meta), an acrylic ester, an unsaturation sulfonic acid or its salt, an acrylamide (meta), acrylonitrile (meta), a vinyl ester, the vinyl ether, etc. can also be carried out.

[0008] Although well-known arbitrary methods can be adopted and each of aqueous polymerization (gentle placement polymerization), emulsion polymerizations (antiphase emulsion polymerization), suspension polymerizations (antiphase suspension polymerization), etc. is possible in carrying out a polymerization, they are an antiphase suspension polymerization or a gentle placement polymerization preferably. This polymerization method is explained still more concretely below. It faces performing an antiphase suspension polymerization, and into the organic solvent which is not dissolved in water, an acrylic-acid (meta) and acrylic-acid (meta) water-soluble salt and the solution which contains cross linking agents, such as a polyfunctional vinyl monomer, desirably are distributed, and a polymerization is performed under existence of a radical polymerization initiator. It is also possible in that case to make a well-known distributed stabilizer and a well-known surfactant live together, and to plan the stability of a polymerization. As an organic solvent, aromatic hydrocarbons, such as aliphatic hydrocarbon, such as alicyclic hydrocarbon, such as a cyclohexane and a cyclopentane, n pentane, n-hexane, n-heptane, and a ligroin, benzene, toluene, and a xylene, are illustrated. Judging from the melting point of a solvent, the boiling point, a price, and the ease of industrial acquisition, n-hexane and a cyclohexane are the most practical. Polymerization temperature has 0.5 - 5 hours suitable for 50-90 degrees C and polymerization time. After a polymerization end, according to a conventional method, a generation particle is carried out a \*\* exception and a water-absorbing resin is obtained by washing and drying.

[0009] Next, in order to carry out a gentle placement polymerization, henceforth, in the state without churning or kneading, a water, acrylic-acid (meta), and acrylic-acid (meta) water-soluble salt and a radical polymerization initiator are mixed uniformly, and a polymerization is performed, and the solid obtained is ground and it completely dries. A polymerization is advanced maintaining the state where mixture is not received, after put in the above-mentioned uniform mixed liquor into a bucket conveyor industrially, supplying on the belt which established the weir in ends, or supplying in a tube, or teaching into the container which has arbitrary configurations and kneading at the temperature of about 40-100 degrees C for 0.03 to 5 hours. The resin solid which reached predetermined conversion is cut out and ground even to the size about a pellet, or the particle size not more than it, and is dried to it. It is desirable to perform this operation of a series of continuously.

[0010] Azonitrile;t-butyl peroxide like [ as a polymerization initiator used ] an azobisisobutyronitril in solving and enforcing a polymerization method mentioned above, alkyl peroxide [ , such as cumene hydro peroxide, ]; -- dialkyl peroxide [ , such as G t-butyl peroxide, ]; -- acetyl peroxide -- Amyl

peroxide, such as lauroyl peroxide, stearoyl peroxide, and benzoyl peroxide; Tert-butyl peroxide acetate, Peroxy ester, such as t-buthylperoxy isobuthylate and t-butylperoxy perpivalate; Methyl-ethyl-ketone peroxide, Ketone peroxide, such as cyclohexanone peroxide, hydrogen peroxide solution, an ammonium persulfate, potassium persulfate, a cerium salt, etc. are mentioned. As for the addition of this initiator, about 200-5000 ppm is used to the total amount of an acrylic-acid (meta) and (meta) acrylic-acid water-soluble salt.

[0011] moreover, it is practical to add a surfactant preferably and to keep a system stable at the time of an antiphase suspension polymerization, and Nonion system surfactants, such as polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene acyl ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, a sorbitan fatty acid ester, an oxyethylene oxypropylene block copolymer, sucrose fatty acid ester, a higher-alcohol sulfate salt, alkylbenzene sulfonates, or polyoxyethylene sulfate, or an anion system surfactant is independent as this activator -- or it is used together and used Furthermore, in order to demonstrate absorptivity ability highly, a water-soluble cross linking agent (it differs from the cross linking agent which has a carboxylate machine and two or more functional groups which can react) is usually used together at the time of a polymerization.

[0012] This water-soluble cross linking agent receives the total amount of an acrylic-acid (meta) and (meta) acrylic-acid water-soluble salt. 10-2000 ppm preferably 50-1000 ppm is used. as instantiation of this water-soluble cross linking agent An N and N'-methine screw (meta) acrylamide, N-methylol (meta) acrylamide, Ethylene GURIKORUJI (meta) acrylate, propylene (poly) GURIKORUJI (meta) acrylate, (Poly) GURISERINTORI (meta) acrylate, glycerol (meta) acrylate, Acrylic-acid polyvalent metallic salt, TORIMECHI roll pro pantry (meta) acrylate, (Meta) A triaryl amine, a triaryl SHIANU rate, triallyl isocyanurate, Triaryl phosphate, glycidyl (meta) acrylate, ethylene glycol diglycidyl ether, GURISERINTORI (\*\*) glycidyl ether, polyethylene glycol diglycidyl ether, polyglycerol polyglycidyl ether, etc. are mentioned.

[0013] Moreover, the water-absorbing resin which consists of a bridge formation polyvinyl alcohol denaturation object is obtained by the content of a maleic-acid monoester being 0.2-15-mol %, and the degree of saponification irradiating the electron ray or radiation of 0.1 - 50Mrads in the state of water at a 70-100-mol vinyl acetate [ which is % ]-maleic-acid monoester copolymer saponification object, or heat-treating above 100 degrees C.

[0014] In this invention, it is indispensable conditions that the water content of the water-absorbing resin which has a carboxylate machine like the above is 3 - 50 % of the weight. If bridge formation is not carried out to efficiency and a water content exceeds 50 % of the weight at less than 3 % of the weight, a water-absorbing resin will cause condensation, it will become a lump, and it will become difficult to perform uniform bridge formation. It is 18 - 35 % of the weight preferably. As a method of obtaining the water-absorbing resin of this water content As a method which the method of carrying out water etc. is mentioned at the time of manufacture of the method or water-absorbing resin which adds water to a water-absorbing resin, and adds water to a water-absorbing resin Especially if it is the method added as uniformly as possible by the water-absorbing resin, it will not be restricted, but specifically, you may add by spraying or steaming and the organic solvent which distributed water in the organic solvent containing a water-absorbing resin may be added. Moreover, there is a method of adjusting the water-absorbing resin powder containing the water preferably obtained by the antiphase suspension polymerization as a method of obtaining the water-absorbing resin which is made carrying out water at the time of manufacture of a water-absorbing resin, and contains water uniformly to the above-mentioned moisture range by distilling off water by azeotropy dehydration.

[0015] As cane-sugar ester added and used for a water-absorbing resin by this invention, the monochrome, II, or triester of cane sugar and fatty acids, such as stearin acid, a palmitic acid, a lauric acid, and oleic acid, is mentioned, and, specifically, cane-sugar stearic acid ester, cane-sugar palmitic-acid ester, cane-sugar lauric-acid ester, etc. are used. Solid cane-sugar stearic acid ester has a desirable HLB value in ten or less ordinary temperature especially. As a sorbitan fatty acid ester used by this invention, a solid thing is desirable in ordinary temperature, and sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, a sorbitan sesquiSUTERE art, sorbitan tristearate, etc. are mentioned. Solid sorbitan

monostearate has a desirable HLB value in six or less ordinary temperature especially.

[0016] Although not limited especially as an addition of the above-mentioned sucrose fatty acid ester or a sorbitan fatty acid ester, it is desirable that it is 0.001 - 10 weight section to the water-absorbing resin 100 weight section which does not contain water, and it is 0.01 - 1 weight section more preferably. The amount of this ester used is deficient in the addition effect in under the 0.001 weight section, and the effect that water-absorbing resin powder causes and expects condensation is not acquired. When 10 weight sections are exceeded, about [ that the effect corresponding to the addition is not acquired ], and a coefficient of water absorption and water absorption speed is remarkable, and since it falls, it is not desirable. As well as use independently, the above-mentioned ester is possible also for combined use respectively, and the amount of it of [ in that case used ] is the same as that of the above.

[0017] It is the cross linking agent which has the carboxylate machine which exists in the water-absorbing resin reformed by this invention as a cross linking agent which has the carboxylate used by this invention, and two or more functional groups which can react, and a hydroxyl group, a sulfone machine, the amino group, etc. and two or more functional groups that can react in addition to this preferably, and it can be used, without being limited especially if such. As the aforementioned cross linking agent, a diglycidyl ether system compound, a halo epoxy system compound, an aldehyde system compound, an isocyanate system compound, etc. are mentioned, for example. Then, diglycidyl ether system compounds, such as ethylene glycol diglycidyl ether, propylene-glycol (poly) diglycidyl ether, and glycerol (poly) diglycidyl ether, are suitable, for example (poly), and diethylene-glycol diglycidyl ether is [ among these ] most suitable from reactivity with the carboxylate machine in a water-absorbing resin also in these.

[0018] As an example of the aforementioned halo epoxy system compound, 2, 4-tolylene IJIISO cyanate, hexamethylene di-isocyanate, etc. are mentioned as isocyanate system compounds, such as a glutaraldehyde and glyoxal, as aldehyde system compounds, such as epichlorohydrin, epibromohydrin, and alpha-MECHIRUEPO chlorohydrin. It is desirable that it is 0.001 - 1 weight section as amount of the cross linking agent used to the water-absorbing resin which does not contain water, and it is the 0.005 - 0.1 weight section more preferably. The addition effect has the small amount of the cross linking agent used in under the 0.001 weight section, and since too much bridge formation is made and a coefficient of water absorption falls remarkably in addition exceeding 1 weight section, it is not desirable.

[0019] As water-insoluble nature minerals powder used by this invention, although a silicon dioxide, an aluminum oxide, a titanium dioxide, talc, a bentonite, a zeolite, and other metallic oxides are mentioned, a silicon dioxide is used preferably. Moreover, these water-insoluble nature minerals powder is the particles by which a water-absorbing resin front face is adsorbed, it is [ way ] good and 200 micrometers or less of desirable particle diameters are 100 micrometers or less especially preferably. It is desirable especially desirable that it is 0.005 - 2 weight section to the water-absorbing resin which does not contain water, and the amount of the water-insoluble nature minerals powder used is 0.05 - 1 weight section.

[0020] The organic solvent used by this invention will not be restricted especially if the cross linking agent which is inactive and has two or more functional groups which can react with a carboxylate machine under surfactant existence to the crosslinking reaction at the time of bridge formation processing may be dissolved or distributed. Specifically, ethylene GURIKORUN monochrome ether, such as ether, such as lower alcohols, such as saturated hydrocarbons, such as a cyclohexane and n-hexane, a methanol, ethanol, and isopropyl alcohol, an acetone, and a methyl ethyl ketone, an ethylene glycol monomethyl ether, and ethylene glycol monoethyl ether, etc. is mentioned. It is desirable that it is the 20 - 2000 weight section to the water-absorbing resin 100 weight section which does not contain water in a water-absorbing resin as an addition of the organic solvent that what is necessary is just a mixable enough amount, and it is the 40 - 600 weight section more preferably.

[0021] Next, how to carry out bridge formation processing of the poured water-absorbing resin is explained concretely. this invention -- a water water-absorbing resin and sucrose fatty acid ester -- and -- or a sorbitan fatty acid ester -- It is what is characterized by distilling off this organic solvent and

performing bridge formation processing after mixing with the cross linking agent and organic solvent which have water-insoluble nature minerals powder, a carboxylate machine, and two or more functional groups that can react. sucrose fatty acid ester -- and -- or a sorbitan fatty acid ester and water-insoluble nature minerals powder -- Although you may add by package even if it is not restricted especially about the addition sequence of the cross linking agent and organic solvent which have a carboxylate machine and two or more functional groups which can react but adds in which sequence and, it is desirable to add in following sequence from the point of the miscibility.

[0022] The ester of desolventization and the above in the state where dehydrated, adjusted to the above-mentioned water content, and it was made to distribute in the organic solvent is uniformly distributed for a part of water-absorbing resin which was made to distribute uniformly the water-absorbing resin and the above-mentioned ester with which the water content was first adjusted to 3 - 50% of the weight in an organic solvent, or was obtained by polymerization reaction. It is also possible at the time of these operations to heat at about 30-130 degrees C if needed. Next, the organic solvent is distilled off, after adding the above-mentioned cross linking agent or the organic-solvent liquid of this cross-linking-agent content and carrying out mixed churning uniformly. At this time, in order to suppress crosslinking reaction, it is desirable to carry out under reduced pressure and low temperature, and the pressure is chosen for 150 - 250torr and temperature suitably from the range of 20-50 degrees C. Moreover, when adding the organic-solvent liquid which made the organic solvent dissolve or distribute a cross linking agent beforehand, the content of the cross linking agent in this solvent has the desirable 20 - 100 weight section to the water-absorbing resin 100 weight section which does not contain water. In addition, it cannot be overemphasized that the organic solvent in this organic-solvent liquid is also contained in the amount of the above-mentioned organic solvent used.

[0023] Next, like the above-mentioned cross linking agent, if the dispersibility of this powder is taken into consideration, after making it distribute uniformly in the organic solvent beforehand, adding is desirable, although water-insoluble nature minerals powder is added, and this addition may be performed directly. In addition, it cannot be overemphasized that the organic solvent in this organic-solvent liquid is also contained in the addition of the above-mentioned organic solvent. In distilling off of this organic solvent, it is desirable to make the content of the organic solvent below into 5 weight sections to the water-absorbing resin 100 weight section which does not contain water. Although after distilling off cannot be told to 1 \*\* according to the kind of cross linking agent, it performs preferably 50-150 degrees C of mansion grade heat treatments at 70-100 degrees C at 30 minutes - 5:00. 105-150 degrees C and dryness processing of about 0.5 - 5 hours are performed if needed after that, and the water-absorbing resin of this invention is obtained.

[0024] The water-absorbing resin obtained by this method does not generate "insoluble" at the time of absorption, but is what was moreover excellent also in the absorptivity ability under a load, and can use it for sanitation material, such as a disposable diaper and a sanitary napkin, the water retention agent of soil, a seed coating agent, a water cutoff agent, a thickener, a dew condensation inhibitor, a drying agent, a gas conditioning agent, etc. widely.

[0025]

[Function] In this invention, since the water-absorbing resin containing the moisture of the amount of specification, water-insoluble nature minerals powder, the specific surfactant, and the cross linking agent are heat-treated by distilling off this organic solvent after mixture in the organic solvent, it excels in the water absorbing power under a load, and the water-absorbing resin which "insoluble" does not generate can be manufactured.

[0026]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is explained concretely. In addition, as long as there is no notice especially, there are weight criteria among an example with the "section" and "%." Moreover, evaluation of a water-absorbing resin was performed in the following ways.

(Water absorbing power under a load) with a buret [ of 50ml capacity which attached the cock to the branch pipe / with a branch ], and a bore [ phi ] of 55mm with a glass filter -- the funnel was connected by the tube with a bore [ phi ] of 6mm, it arranged so that the glass-filter upper surface and the branch



pipe center position of a buret might become the same height, and it was left. The inside of a buret was filled with artificial urine, and the buret upper part was sealed with the rubber stopper. With a glass filter -- 0.25g of water-absorbing resins is put in through a nonwoven fabric on the glass filter of a funnel, the weight whose diameter at the bottom is the cylinder-like weight of 453g of 54mmphi is placed on it, and it was made for the load of 20 g/cm<sup>2</sup> to join the water-absorbing resin on a glass filter on the other hand -- with [ this ] a glass filter -- the tube (6mmphi) was attached at the nose of cam of a funnel, it placed perpendicularly so that the glass-filter upper surface and the branch pipe center position of a buret might become the same height to the other end of this tube about the buret with a branch of 50ml capacity, and artificial urine was put in. It was left in this state for 60 minutes, and the coefficient of water absorption (ml/g) of a water-absorbing resin was measured.

[0027] (Existence of "insoluble") Immediately after water-absorbing-power measuring under the above-mentioned load, visual observation of the existence of generating of the "insoluble" (conglutination of a water-absorbing resin particle) of the water-absorbing resin on a glass filter was carried out. In addition, the population urine used for the above-mentioned evaluation used 20g [ of ureas ], 8.2g [ of sodium chlorides ], and sulfuric-anhydride magnesium 0.57g, and the thing which dissolved in 1000g of ion exchange water, and prepared 0.64g of anhydrous calcium chlorides.

[0028] After teaching 40g of acrylic acids to 500ml separable flask which attached example 1 stirrer, the reflux condenser, and the nitrogen gas introduction pipe, the solution which dissolved 17.9g of sodium hydroxides of 95% of purity in 53g of water was dropped at the bottom of churning and cooling, and it neutralized. Nitrogen bubbling was performed for 30 minutes and the oxygen in a system was replaced. Subsequently, churning was stopped, after adding 0.4g of 1% ammonium-persulfate solution which performed nitrogen bubbling beforehand, and 0.2g of 0.5%N and N'-methylene screw acrylamide solution and mixing enough. When it dipped in the 60-degree C hot bath of a flask and the polymerization was made to start under no agitating, after amounting to a maximum of 80 degrees C after 10 minutes, inside \*\* returned to 60 degrees C. Furthermore, after holding to this temperature for 1 hour, it cooled to the room temperature and the polymerization was suspended. After having taken out contents from the flask, judging to the wafer and drying at 100 degrees C for 2 hours, the grinder ground and screened and the water-absorbing resin particle (A) of 350-74 micrometers of particle diameters was obtained. This particle (A) 24g was taught to the double arm type kneader reactor, 16g of water was been and sprayed on the bottom of churning with the hand-mold spray damping machine, and it considered as the water-absorbing resin of 40 % of the weight of water contents. Furthermore, after adding n-hexane 20g, sorbitan monostearate 0.008g, impalpable-powder SiO<sub>2</sub> (product [ made from Japanese Silica Industry ], tradename "nip seal Lp" (9 micrometers of mean particle diameters))0.4g, and diethylene-glycol diglycidyl ether 0.004g were added, and it mixed for 30 minutes. Then, agitating, under reduced pressure, it heated at 40 degrees C and n-hexane was distilled off. Then, it returned to the ordinary pressure, it heated at 70 degrees C, and crosslinking reaction was performed for 1 hour. Then, in the state of opening, it heated for 2 hours, and dried at 120 degrees C, and the water-absorbing resin of this invention was obtained.

[0029] In example of comparison 1 example 1, the water-absorbing resin was obtained like the example 1 except having made the water content of a water-absorbing resin into 2 % of the weight, having used as 0.74g amount of water which carries out spraying addition.

In example of comparison 2 example 1, the water-absorbing resin was obtained like the example 1 except having made the water content of a water-absorbing resin into 60 % of the weight, having used as 36g amount of water which carries out spraying addition.

[0030] In example 2 example 1, the water-absorbing resin was obtained like the example 1 except having changed the cross linking agent to the 2 organic-functions alicyclic epoxy compound (the Daicel Chemical Industries, Ltd. make, tradename "the SEROKI side 2021").

[0031] In example of comparison 3 example 1, the water-absorbing resin was obtained like the example 1 except having added having dissolved 8g of water and spraying diethylene-glycol diglycidyl ether 0.004g as a cross linking agent, without using n-hexane.

[0032] As cyclohexane 800ml and a protective colloid agent, 0.78g (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co.,

Ltd. make, tradename "DK ester F-70") of sucrose fatty acid ester and sorbitan monostearate 0.78g were taught to the separable flask (flask A) which attached example of comparison 4 stirrer, the reflux condenser, and the nitrogen gas introduction pipe, nitrogen bubbling was performed to it, and the dissolved oxygen in a system was replaced by it. After teaching 260g of acrylic-acid solution to another separable flask (flask B) 80%, 310g of 28% of sodium-hydroxide solution was gradually dropped at the bottom of cooling, and it neutralized. Subsequently, 8g of 5%N and N'-methylene screw acrylamide solution and 4g of 10% ammonium-persulfate solution were added, nitrogen bubbling was performed, agitating, and dissolved oxygen was replaced. After carrying out the temperature up of the flask A to 73 degrees C, the solution of Flask B was dropped over 1.5 hours. The rotational frequency of the stirrer at the time of a polymerization was set as 350rpm. Then, the jacket was kept at 95 degrees C, azeotropy of the water was carried out to the cyclohexane, and 230ml of water was distilled off. Here, the cyclohexane dispersion liquid (dispersion liquid B) of the water-absorbing resin containing 256.5g of water-absorbing resins with which sucrose fatty acid ester (the Dai-Ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. make, tradename "DK ester F-70"), the mixture 0.006 weight section of sorbitan monostearate, and the cyclohexane 243 weight section were mixed including (27 % of the weight of water contents) the water of the 37.2 weight sections to the water-absorbing resin 100 weight section were obtained. These dispersion liquid B and impalpable-powder SiO<sub>2</sub> (product [ made from Japanese Silica Industry ], tradename "nip seal Lp" (9 micrometers of mean particle diameters))2.56g were heated at 120 degrees C for 3 hours, water and the cyclohexane were distilled off, and the dry water-absorbing resin was obtained.

[0033] To the dispersion liquid B obtained in the example 4 of example 3 comparison, as a cross linking agent, 0.0385g (the Daicel Chemical Industries, Ltd. make, tradename "the SEROKI side 2021") of 2 organic-functions alicyclic epoxy compounds was added, and it agitated enough. After that, under reduced pressure, it heated at 40 degrees C and the cyclohexane was distilled off. After having heated at 70 degrees C for 1 hour after returning to an ordinary pressure, and performing crosslinking reaction, the temperature up was carried out to 120 more degrees C, and it held for 3 hours, and dried, and the water-absorbing resin of this invention was obtained.

[0034] The water-absorbing resin of this invention was obtained like the example 3 except having adjusted the water content of a water-absorbing resin before obtaining dispersion liquid B in the example 4 example 3 to 20%. The water absorbing power under a load about SAP obtained in the above-mentioned example and the example of comparison and the evaluation result of the existence of "insoluble" are shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

Water-content \* Cross-linking-agent \*\* Water absorbing power under a load Existence of insoluble  
 Weight % (ml/g) An example 1 40 a 28 The nothing example 2 40 b 30 The nothing example 3 27 b 32  
 Nothing example 4 20 a 34 Nothing The example 1 of comparison 2 a 5 Example of dovetail  
 comparison 2 60 a 10 Example 3 of the \*\*\*\* comparison 40a 14 Example 4 of the \*\*\*\* comparison 27a  
 12 It is and they are \* surfactant, a cross linking agent, and water-insoluble nature minerals powder. The abbreviated name of the water-content \*\* cross linking agent of the water-absorbing resin before adding is as follows. a: Diethylene-glycol diglycidyl ether b: 2 organic-functions alicyclic epoxy compound (the Daicel Chemical Industries, Ltd. make, tradename "cello KISAIDO 2021")

[0036]

[Effect of the Invention] In this invention, since the water-absorbing resin containing the moisture of the amount of specification, water-insoluble nature minerals powder, the specific surfactant, and the cross linking agent are heat-treated by distilling off this organic solvent after mixture in the organic solvent, it excels in the water absorbing power under a load, and the water-absorbing resin which "insoluble" does not generate can be manufactured.

---

[Translation done.]

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The manufacturing method of the water-absorbing resin characterized by distilling off the organic solvent, heating subsequently and performing bridge formation processing after mixing the water-absorbing resin which a water content is 3 - 50 % of the weight, and has a carboxylate machine, sucrose fatty acid ester and/or a sorbitan fatty acid ester and the cross linking agent that has a carboxylate machine and two or more functional groups which can react, and water-insoluble nature minerals powder under existence of the organic solvent.

[Claim 2] The manufacturing method of the water-absorbing resin according to claim 1 characterized by the water-absorbing resin which has a carboxylate machine being a polyacrylate bridge formation object or a bridge formation polyvinyl alcohol denaturation object.

[Claim 3] The manufacturing method of the water-absorbing resin according to claim 1 or 2 characterized by the water content of the water-absorbing resin which has a carboxylate machine being 18 - 35 % of the weight.

[Claim 4] The manufacturing method of the water-absorbing resin according to claim 1 to which the addition of sucrose fatty acid ester and/or a sorbitan fatty acid ester is characterized by being 0.001 - 10 weight section to the water-absorbing resin 100 weight section which does not contain water.

[Claim 5] The manufacturing method of the water-absorbing resin according to claim 1 to which the cross linking agent which has a carboxylate machine and two or more functional groups which can react is characterized by being diethylene-glycol diglycidyl ether or a 2 organic-functions alicyclic epoxy compound.

[Claim 6] The manufacturing method of the water-absorbing resin according to claim 1 or 5 to which the addition of the cross linking agent which has a carboxylate machine and two or more functional groups which can react is characterized by being 0.001 - 1 weight section to the water-absorbing resin 100 weight section which does not contain water.

[Claim 7] The manufacture method of the water-absorbing resin according to claim 1 characterized by water-insoluble nature minerals powder being a silicon dioxide.

[Claim 8] The manufacture method of a water-absorbing resin according to claim 1 or 7 that the addition of water-insoluble nature minerals powder is characterized by being 0.005 - 2 weight section to the water-absorbing resin 100 weight section which does not contain water.

[Claim 9] The manufacture method of a water-absorbing resin according to claim 1, 7, or 8 that particle size of water-insoluble nature minerals powder is characterized by being 200 micrometers or less.

[Claim 10] The manufacturing method of the water-absorbing resin according to claim 1 to which the addition of the organic solvent is characterized by being the 20 - 2000 weight section to the water-absorbing resin 100 weight section which does not contain water.

---

[Translation done.]